

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222764

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 07-025587

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 14.02.1995

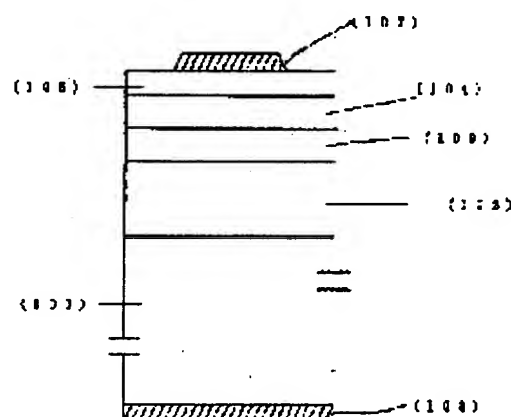
(72)Inventor : UDAGAWA TAKASHI

## (54) LIGHT EMITTING DIODE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the density of holes of group V elements, by forming a multilayered structure provided with a III-V compound semiconductor layer composed of at least one kind of group III element, N, and a plurality of group V elements except N, as a light emitting layer.

**CONSTITUTION:** Low resistive N-type GaP single crystal doped with sulphur S is used as a substrate 101. A buffer layer 102, a lower clad layer 103, a light emitting layer 104 and an upper clad layer 105 are deposited in order on the surface of the substrate crystal 101. When a crystal layer different in the composition ratio of group V elements is obtained, the mixing ratio of each of the material gases as supply sources of N, P and As to H<sub>2</sub> carrier is changed as necessary. A multilayered structure for an LED wherein a GaNPAs layer containing N, P and As as group V elements is constituted is formed. Thereby the half-width of emission spectrum is narrowed to be about 1/9, as compared with a short wavelength LED wherein GaInN mixed crystal containing only N as group V elements is applied to a light emitting layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3680337

[Date of registration] 27.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222764

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 33/00

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-25587

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電

工株式会社秩父研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

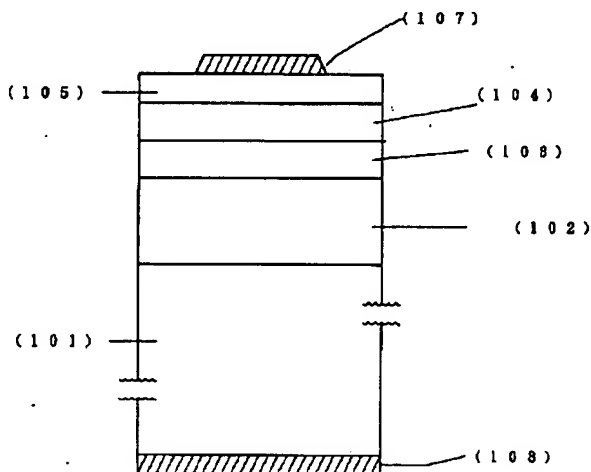
(54) 【発明の名称】 発光ダイオード

(57) 【要約】

【目的】 発光強度が大きく信頼性の高い窒素を含む I II-V 族化合物半導体からなる LED を提供する。

【構成】 N と N 以外の元素周期律第 V 族元素を 2 以上含んでなる III-V 族化合物層を発光層として備える積層構造より LED を構成する。特に、N に加え第 V 族元素として P と As をと含む III-V 族窒化物半導体層を発光層として備えた積層構造より LED を構成する。

【効果】 発光強度の増大と LED 動上の信頼性をもたらされる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けられた少なくとも1種の元素周期律表の第III族元素と窒素（元素記号：N）とN以外の複数の第V族元素からなるIII-V族化合物半導体層を発光層として備えた積層構造からなる発光ダイオード。

【請求項2】 N以外の元素周期律表の第V族元素がリン（元素記号：P）及びヒ素（元素記号：As）であることを特徴とする請求項1に記載の発光ダイオード。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は窒素（元素記号：N）を含むIII-V族窒化物半導体層を備えてなる化合物半導体発光ダイオード（LED）に関し、特に高輝度化で且つ高信頼性のLEDに係わる。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化ガリウム（GaN）等のNを含むIII-V族化合物半導体は電界効果型トランジスタ（M. Asif Khan他、Appl. Phys. Lett., 63（9）（1993）、1214.）やLED等の化合物半導体装置に用いられている。例えば短波長の青色LED用としてGaN、AlGaNやGaInN等のNを含むIII-V族混晶半導体から構成されているLEDが知られている（例えば、中村 修二、「電子情報通信学会誌」、第76巻第9号（1993）、913頁や真部 勝英、「豊田合成技報」、第35巻第4号（1993）、68頁参照）。

【0003】 Nを含むIII-V族化合物半導体から構成される従来の青色LEDの構造模式図を図1に示す（NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY 94. 4（No. 140）、48頁及びNIKEI ELECTRONICS 1994. 1. 3（No. 598）、59頁）。基板（101）としては透明なサファイア単結晶が使われている。基板直上には緩衝層（102）としてGaNが設けられている。緩衝層はAlNから構成される例もある（Yasuo KOIDE他、Jpn. J. Appl. Phys., 27（7）（1988）、p. p. 1156-1161やH. Amano他、Thin Solid Films, 163（1988）、415及び小出 康夫他、「日本結晶成長学会誌」、第13巻第4号（1986）、8頁）。GaN緩衝層（102）の上にはAlGaNからなる下部クラッド層（103）が設けられる。下部クラッド層（103）の上にはGaInNからなる発光層（104）が設けられている。発光層材料としては他に、Al<sub>u</sub>In<sub>v</sub>Ga<sub>w</sub>N（u+v+w=1、u>0）も知られている（特公平6-14564参照）。これらはいずれも第V族元素としてNのみを使用して構成されている。

【0004】 発光層を構成するGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N混晶の

混晶比（x）は、従来では実用上は最小でも0.80程度であった。即ち、Inの構成比を0.20以上とするのは、Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶層の結晶性の悪化を招くため困難であった（NIKKEI MATERIALS & TECHNOLOGY 94. 4（No. 140）、48）。

【0005】 Inの構成比率を0.20としたGa<sub>0.80</sub>In<sub>0.20</sub>N混晶の室温での禁止帯幅は約3eVである。従って、発光波長は約410nm前後となり、青色の可視光の発光を得ることはできない。例えば、480nm近傍の青色発光を得るには、禁止帯を更に0.4eV程度縮小し、2.6eV近傍とする必要がある。Inの構成比率を増加させれば理論的には禁止帯幅は縮小する。しかし、Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>N混晶の結晶性が悪化するため、Inの構成比の増加による禁止帯幅の縮小は、困難であった。

【0006】 このため、従来では亜鉛（元素記号：Zn）やカドミウム（元素記号：Cd）をGaInN混晶層に故意に添加し、禁止帯幅を縮小させていた（中村 修二、『InGaN高輝度青色発光ダイオード』日本学術振興会光電相互変換第125委員会第148回研究会（平成6年5月27日）資料参照）。例えば、Cdの添加により禁止帯幅を見掛け上、約0.5eV縮小できるとされる（中村 修二、電子情報通信学会誌第76巻第9号（1993年9月）、913頁）。従って、従来ではInの構成比率を主に結晶性の悪化を避けるために0.20程度に止め、上記の様な不純物を添加して発光波長を長波長化させていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、不純物によって形成される準位は一般に唯一ではない。種々の不純物の準位に対応した波長の発光が混在する。波長の異なる発光が混在すると、発光スペクトルは結果として幅広くなる。Znを添加したGaInNには、実際に主発光に隣接した副次的な発光が観測されている（中村 修二、『InGaN高輝度青色発光ダイオード』（日本学術振興会光電相互変換第125委員会第148回研究会（平成6年5月27日）資料参照）。GaNにZnを添加した場合にも、Znの添加量の増大に伴いLEDの発光スペクトルが拡大されることが報告されている（T. Kawabata他、J. Appl. Phys., 56（8）（1984）、2367.）。従って、不純物準位を利用して発光波長を長波長化させる従来の方法は、発光スペクトルの半値幅が狭く単色化された発光が得られない欠点があった。

【0008】 この様に従来の発光層材料であるGaInN混晶にあつては、結晶層の成長上、Inの組成比を短波長の可視発光を与える程に高く出来ない欠点があった。また、Inの組成比を高く出来ない、即ち禁止帯幅を小さく出来なかった故に見掛け上、多量の不純物を添

加しなればならず、発光スペクトルの単色化を妨げる問題点があった。

【0009】発光スペクトルの半値幅が狭く単色化された発光を得るには、伝導帯と価電子帯間の純粋な遷移を利用すれば良い。第V族元素としてN以外の第V族元素であるAsを含むGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>、As<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>、混晶(M. Kondow他、13th Sympo. on Alloy Semiconductor Phys. & Electron.: ASPECS-13 (Jul. 20-24 (1994)、SYMPOSIUM RECORD、D-9)では、Asの含有量を適宜調節することにより、禁止帯幅をGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (禁止帯幅=3.40eV)とGaAs (禁止帯幅=1.42eV)間で変化させられる(S. SAKAI他、Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993)、4413.)。これを利用すれば、伝導帯と価電子帯間の遷移に基づいた狭帯化された発光スペクトルが得られる可能性がある。

【0010】この他、N以外に第V族元素を一つ含むIII-V族化合物半導体には、GaNPが知られている(尾鍋 研太郎、「応用物理」第63巻第2号(1994)、156頁)。Ga<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>P<sub>1-z</sub>もzを変化させることにより、禁止帯幅を調節できる(S. SAKAI他、Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993)、4413.)。また、同類の化合物材料にはIn<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>As<sub>x</sub>がある(36th Electronic Materials Conference (Jun. 22-24, 1994)、ADVANCE PROGRAM、Q3: "The Growth and Properties of Mixed Group V Nitrides")。2種類の第III族元素とN及びN以外の第V族元素を一つ含むIII-V族化合物半導体の一例には、AlGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>As<sub>y</sub>がある(前出の36th Electronic Materials Conference (Jun. 22-24, 1994)、ADVANCE PROGRAM、Q3)。

【0011】この様なNとN以外の第V族元素を一つ含んでなるIII-V族化合物半導体では、NとN以外の第V族元素の構成比の如何に依って、禁止帯幅を調節することが可能である。これにより、調節された禁止帯幅に対応する純粋なバンド間の遷移を利用できる。従って、これを発光層とすれば、禁止帯幅の大小に応じて得られる発光波長に於いて、従来に比較すればより単色化された発光スペクトルが得られると期待される。しかし、含窒素III-V族化合物層を構成する第V族元素の種類の数に拘らず、NとN以外の複数の第V族元素を含むIII-V族化合物層を発光層として備えた積層構造によって、LEDが構成された例は知られていない。

【0012】また、発光層の形成手段を検討してみると、第V族元素としてNのみを含む含窒素III-V族化合物材料の一例であるGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>やN以外に一種類の第V族

元素を含む材料としての一例であるGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>As<sub>y</sub>の成長は方法には、MOCVD (MOVPE) 成長法やVPE成長法或いはMBE成長法等の気相成長方法が挙げられる。これらの気相成長方法によりNを含むIII-V族化合物層を得るに際しては、もっぱらアンモニア(NH<sub>3</sub>)がN源として利用されている。NH<sub>3</sub>は比較的分解し難いために含窒素III-V族化合物層の成長は、NH<sub>3</sub>の分解を促進してNを成長環境に十分に供給することを意図して、1000℃を越える高温で実施されるのが一般となっている(例えば、H. M. Manasevitch他、J. Electrochem. Soc., 118 (11) (1971)、1864.)。

【0013】ところが、従来のLED用途の積層構造で緩衝層として利用されているGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>は800℃以上の高温で昇華する(日本産業技術振興協会新材料技術委員会編「化合物半導体デバイス」1973年9月15日発行、316頁)。この昇華に起因してGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>結晶の化学量論的な組成が崩れ、Nの空孔(vacancy)が発生する。Nの空孔はn形のキャリアの増加を招く(H. P. Maruska他、Appl. Phys. Lett., 15 (10) (1969)、327.)。n形キャリアが多量に存在すると、これらを補償してp形の伝導層を得るには、n形キャリアの量を上回る多量のp形不純物を添加する必要がある。多量の不純物の添加を結晶性の悪化を招く要因となり、発光強度の増大やLED動作の信頼性の向上を阻害する。半導体ヘテロ接合によるpn接合を利用して高輝度化を果たすLEDにあっては、多量のn形伝導キャリアの発生に起因するp形層の形成の困難さは高輝度LEDを得るに大きな問題となっている。

【0014】NとN以外の第V族元素であるAsを含む含窒素III-V族化合物層の例であるGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>As<sub>y</sub>やAlGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>As<sub>y</sub>を気相成長法を利用して得る際には、As源としてアルシン(AsH<sub>3</sub>)が一般的に使用される

(M. Kondow他、13th Symposium on Alloy Semiconductor Physics and Electronics (Jul. 20-22, 1994)、SYMPOSIUM RECORD、D-9.)。

【0015】NH<sub>3</sub>分子がそれを構成するN原子と水素原子(H)に分解するに必要な解離エネルギー(記号Dで表す)は385.9 kJ/molである(日本化学会編「改訂4版化学便覧-基礎編」丸善(株)、平成5年9月30日発行、II-301頁)。AsH<sub>3</sub>がそれを構成する原子に分解する際に必要とされるDは292 kJ/molである(同上「改訂4版化学便覧-基礎編I」、II-301頁)。従って、成膜環境下に於けるNH<sub>3</sub>の難分解性に基づくNの不足に起因して発生するNの空孔が、より易分解性のAsH<sub>3</sub>の分解により放出されるAsで埋められ、第V族元素の空孔の全体量を減少

させられる。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】窒化物半導体層を構成するN以外の第V族元素の数を更に増加させれば、Nの空孔をN以外の第V族元素により埋めることができる。即ち、従来の如くN以外の第V族元素の種類数を1とするのではなく2以上とした場合に、N空孔が他の第V族元素により占有されることにより減少し、第V族元素の空孔の全体量の更なる減少をもたらすことが期待される。しかしながら、現在迄にN以外の複数の第V族元素を含む含窒素 III-V族窒化物半導体層を发光層として備えたLED用途の積層構造をもって実際にLEDが構成された例はない。

【0017】N以外の第V族元素を使用することにより、低温で易分解性の原料を使用することが可能となり、ストイキオメトリックな結晶を得ることが容易になる。しかも、純粋にバンド間の遷移による発光が得られ、且つ第V族元素の空孔の全体量が少なく发光層として適する新たな III-V族窒化物半導体材料を提供することが可能となる。

【0018】即ち、本発明は基板上に設けられた少なくとも1種類の第 III族元素とNとN以外の複数の第V族元素からなる III-V族化合物半導体層を发光層として備えた積層構造からなる発光ダイオードを提供する。特に、N以外の複数の第V族元素としてPとAsを含む含窒素 III-V族化合物層を发光層として備えた積層構造からなる発光ダイオードを提供する。NとN以外の第V族元素の割合は特に制限はないが、主たる第V族元素の原子濃度に対し、他の第V族元素の合計は約0.5atm.%から約1atm.%以上としないと混晶とした効果は生じない。即ち、混晶化によってもたらされる物性の変化、例えば、禁止帯幅の変化が顕著に顕現しない。含窒素 III-V族化合物半導体層を構成する主たる第V族元素以外の第V族元素を必要以上の割合で含有させると、バンドのボウイング(bowling)により極端な禁止帯幅の縮小を来すことが予想される。主たる第V族元素の構成割合は概ね、90atm.%以上とするのが妥当である。例えば、GaNにAsとPとを含有させ、Nを主たる第V族元素とするGaNPA<sub>s</sub>混晶を得る場合に、Nの原子濃度を約90atm.%以上とする範囲で、PとAsとの合計の原子濃度は概ね、10atm.%程度を最大とするのが好ましく、望ましくは約4~15atm.%程度の範囲とする。

【0019】元素周期律表の第 III族に属する元素には、B、Al、Ga、InやTlがある。一方、第V族元素にはN、P、As、SbやBiがある。基本的にはこれらの III族元素とNとN以外の複数の第V族元素との組み合わせにより、本発明に係わる含窒素 III-V族化合物層を得ることができる。少なくとも一種類の第 III族元素とNとN以外の複数の第V族元素との組み合わせ

せからなる含窒素 III-V族化合物の一例を次項に示す。

【0020】AlNAsSb、GaInNAsBi、GaNA<sub>s</sub>Sbなど。

【0021】少なくとも一種類の第 III族元素とNとN以外の複数の第V族元素からなる含窒素 III-V族化合物層は気相成長技術を利用して得ることができる。ハロゲン或いはハイドライドVPE法、常圧若しくは減圧MOCVD法や(MO)MBE法等が代表的な気相成長方法の例である。基板とする材料には特に制限はなく、従来からの絶縁性のサファイア(アルミナ単結晶)やセラミック材料などがある。半絶縁性或いは導電性のヒ化ガリウム(GaAs)やリン化ガリウム(GaP)等の III-V族化合物半導体単結晶等も利用できる。また、高抵抗若しくは低抵抗のシリコン(Si)等の元素(単体)半導体結晶も基板材料として利用できる。特に、N以外の第V族元素としてPとAsを含む含窒素 III-V族化合物材料は、BiやSbを含む材料に比較し、気相成長法による結晶成長が容易である利点がある。しかも、AlNPA<sub>s</sub>等の含窒素化合物材料にあつては、LEDを製造するための単結晶基板材料として、既に工業的に大量生産が施されているGaP結晶との格子不整合度が少ない。このため、基板上に堆積される成長層への基板材料との著しい格子の不整合性に基づく転位等の結晶欠陥の伝搬や導入を抑制できる。これにより、例えば、転位密度が低減された結晶欠陥の少ない良質の成長層を得ることが可能となる。高品位の膜質が要求される发光層の材料としては尚更、都合の良い結果がもたらされる。

【0022】本発明では、少なくとも一つの第 III族元素とNとN以外の複数の第V族元素を含む含窒素 III-V族化合物材料の中で特に、N以外の第V族元素としてPとAsとを含む材料を发光層として利用する。

【0023】N以外の第V族元素としてPとAsとを含む含 III-V族化合物材料の一例を次項に記す。

【0024】GaNPA<sub>s</sub>、AlNPA<sub>s</sub>、InNPA<sub>s</sub>、AlGaNPAs、GaInNPAs、AlInNPAs、AlGaInNAsP、BNPA<sub>s</sub>、AlGaBNAsP、InAlBNPA<sub>s</sub>など。

【0025】N以外の複数の第V族元素を含む含窒素 III-V族化合物層を得るには、層を構成する第V族元素に対応した供給原料物質を成長を実施する成膜環境下に導入すれば得られる。NとPとAsを含む含窒素 III-V族化合物層を得るにあつては、3種類の第V族元素に対応した原料を成膜環境に供給する必要がある。即ち、層を構成する第V族元素の種類が増加するに伴い、成膜環境下に於いて、第V族元素が第 III族元素の量に対して占める割合が増加する。第 III族元素に対する第V族元素の量的な比率、気相成長法では一般にV/III比と称される比率が増大すれば、第 III族元素に対する第V族

元素の量的な不足から発生する第V族の空孔を全体量を減少させることが可能となる。

【0026】含窒素 III-V 族化合物材料に於いて、N 空孔等の第V族の空孔密度の減少は電気特性上はn形のキャリア濃度の減少をもたらす。n形の伝導性を呈するキャリアの濃度が減少すれば電子線照射法 (H. Amano 他, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989)、L2112) や熱処理法 (S. Nakamura 他, Appl. Phys. Lett., 64 (13) (1994)、1687) 等の含窒素 III-V 族化合物層を p 形化するための特殊な従来技術を必要とせず、簡便に p 形伝導層が得られる利点がある。第V族元素の空孔の密度が減少され p 形層の形成が容易となれば、LED の発光強度を増大させるために構造上、必須とされる p-n 接合を含むダブルヘテロ接合構造の作製が容易となり、LED の高輝度化が簡便に達成される。

#### 【0027】

【作用】N と N 以外の2種類以上の第V族元素を含窒素 III-V 族化合物層の構成要素として含有させることにより、第V族元素の空孔の密度を減少させることができる。特に、N 以外の第V族元素として As と P とを含有させれば、発光ダイオードにあって代表的な基板材料である GaP について、大きな格子不整合を来さず、格子不整合に起因する結晶欠陥の密度が少ない発光層として好適な材料がもたらされる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

(実施例1) 本発明を実施例を基に詳細に説明する。本実施例では、GaNPAs を発光層として備えた LED について記す。図2は本発明に係わる LED の平面模式図である。図3は図2に示す LED の垂直方向の断面模式図である。基板 (101) には n 形で低抵抗の硫黄 (S) ドープ GaP 単結晶を用いた。基板結晶 (101) の表面上には、緩衝層 (102)、下部クラッド層 (103)、発光層 (104) 及び上部クラッド層 (105) を順次、堆積した。

【0029】上記の各層は常圧の MOCVD 法により成長させた。基板 (101) は抵抗加熱方式により成長時に 750°C に保持した。各層の成長温度はこの温度に統一した。P の供給源としては PH<sub>3</sub> の体積濃度を約 10 % とした PH<sub>3</sub> と高純度水素 (H<sub>2</sub>) の混合ガスを使用した。As の供給源としては AsH<sub>3</sub> の体積濃度を約 10 % とした AsH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> の混合ガスを使用した。N 源としては NH<sub>3</sub> ガスを使用した。所望の流量に調節されたこれらの原料ガスは、MOCVD 反応容器内に載置された GaP 単結晶基板 (101) の上方に H<sub>2</sub> キャリアガスと共に導入した。H<sub>2</sub> キャリアガスの流量は毎分 8 リットルとした。第V族元素の構成比を異にする結晶層を得るに当たっては、N、P 及び As 供給源とした各原料ガスの H<sub>2</sub> キャリアガスへの混合比を適宜変化させ

た。

【0030】緩衝層 (102) は Si をドープした n 形の GaN<sub>0.10</sub>As<sub>0.90</sub> 層とした。緩衝層 (102) の膜厚は約 0.5 μm で、キャリア濃度は約 1 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> であった。

【0031】緩衝層 (102) 上には、下部クラッド層 (103) とする Si をドープした n 形の GaN 層を堆積した。下部クラッド層 (103) の膜厚は約 0.2 μm で、キャリア濃度は 7 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> とした。

【0032】n 形の下部クラッド層 (103) の上には、亜鉛 (元素記号: Zn) をドーピングした p 形の GaN<sub>0.90</sub>P<sub>0.10</sub>As<sub>0.10</sub> を発光層 (104) として堆積した。Zn のドーピングはジメチルジンク (化学式: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn) を原料として実施した。膜厚は 0.2 μm とした。キャリア濃度は 2 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> とした。

【0033】p 形発光層 (104) の上には p 形の上部クラッド層 (105) を設けた。上部クラッド層 (105) は p 形の GaN 層で構成した。膜厚は約 0.1 μm で、キャリア濃度は 4 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> とした。以上の層構成により、第 III 族元素として Ga を、第 V 族元素として N と P と As とを含む GaNPAs 層を発光層として備えた LED 用途の積層構造を形成した。

【0034】基板 (101) の裏面並びに上部クラッド層 (105) 上には、公知のフォトリソグラフィ技術を利用したパターニングにより電極 (107) を形成し LED とした。

【0035】以上により、発光の中心波長を約 1.2 μm とする LED を得た。発光スペクトルの半値幅は、20 mA の順方向の LED 駆動用電流に於いて約 75 オングストロームとなった。順方向のしきい値電圧は順方向の電流値を 20 mA とした場合に約 1.8 V となった。従来の第V族元素として N のみを含む GaInN 混晶を発光層とする短波長 LED を一例として比較すれば、発光スペクトルの半値幅では、発光の中心波長を異にするものの、約 1/9 程度に顕著に狭帯化されるのが認められた。

【0036】(実施例2) n 形の Si 単結晶からなる基板 (101) 上に、MOCVD 法により常圧下に於いて、膜厚を約 2 μm とする n 形の GaN<sub>0.05</sub>As<sub>0.95</sub> を緩衝層 (102) として設けた。緩衝層 (102) のキャリア濃度は約 1.5 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> とした。緩衝層 (102) 上には、下部クラッド層 (103) として膜厚を約 1 μm とする n 形の GaN<sub>0.05</sub>P<sub>0.95</sub> 層を堆積した。キャリア濃度は Si のドーピング量を調節することにより約 1 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> とした。

【0037】下部クラッド層 (103) 上には、Zn ドーピングを施した p 形の GaN<sub>0.05</sub>P<sub>0.95</sub>As<sub>0.01</sub> からなる発光層 (104) を堆積した。発光層 (104) の膜厚は約 0.15 μm とし。キャリア濃度は約 2 × 10

$17 \text{ cm}^{-3}$ とした。

【0038】p形の $\text{Ga}_{0.98}\text{P}_{0.01}\text{As}_{0.01}$  発光層(104)上には、p形の $\text{Al}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.99}$ を上部クラッド層(105)として堆積し、発光層(104)とヘテロ接合を形成した。上部クラッド層(105)上には、同層(105)と第V族の構成比を異にしたp形の $\text{Al}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}\text{N}_{0.99}$ を電流拡散層(106)として堆積した。上部クラッド層(105)及び電流拡散層(106)の膜厚はいずれも $0.2 \mu\text{m}$ とし、キャリア濃度はほぼ $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に統一した。

【0039】電流拡散層(106)上には、電極(107)を設けた。また、基板(101)の裏面にも電極(108)を形成した。本実施例に係わる積層構造の断面模式図を図4に示す。

【0040】以上により、発光の中心波長を約 $1.0 \mu\text{m}$ とするLEDを得た。発光スペクトルの半値幅は、 $20 \text{ mA}$ の順方向のLED駆動電流に於いて約 $80 \text{ nm}$ の順方向のしきい値電圧は順方向の電流値を $20 \text{ mA}$ とした場合に約 $1.6 \text{ V}$ となった。従来の第V族元素としてNのみを含む $\text{GaInN}$ 混晶を発光層とする短波長LEDを一例として比較すれば、発光スペクトルの半値幅では、発光の中心波長を異にするものの、約 $1/8$ 程度に顕著に狭帯化されるのが認められた。

【0041】(実施例3) n形の $\{001\}$ -GaP単結晶基板上にn形のAlP層を緩衝層(102)として堆積した。膜厚は約 $0.1 \mu\text{m}$ とした。キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。緩衝層(102)上には、 $\text{AlN}_z\text{P}_{1-z}$  ( $z$ は窒素の混晶比を表し、 $0 < z < 1$ である。)を下部クラッド層(103)として堆積した。膜厚は $0.2 \mu\text{m}$ とした。 $z$ は緩衝層(102)とのヘテロ接合界面(109)より発光層(104)とのヘテロ接合界面(109)に向けて、 $0.06$ から $0.03$ へ減じた。

【0042】下部クラッド層(103)上には、キャリア濃度を約 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ とするp形の $\text{Al}_{0.93}\text{P}_{0.96}\text{As}_{0.01}$ からなる発光層(104)をヘテロ接合させた。発光層(104)の膜厚は約 $0.1 \mu\text{m}$ とした。

【0043】発光層(104)上には、膜厚を約 $3 \mu\text{m}$ としたn形の $\text{Al}_{0.93}\text{P}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ からなる上部クラッド層(105)を堆積した。電極((107)及び(108))の構成は実施例1と同じくし、LED用途の積層構造を構成した。図5に本実施例に係わる積層構造からなるLEDの断面模式図を示す。

【0044】本実施例のLEDは、中心波長を約 $550 \text{ nm}$ とする緑色の発光を呈した。発光の半値幅は約 $8 \text{ nm}$ であった。一方、Nのみを第V族元素として含む含窒素III-V族化合物からなる発光層を備えた図1に示す様な例えば、中心の発光波長を約 $450 \text{ nm}$ とする従来の

の青色LEDにあつては、本実施例の場合と発光中心波長を異にするものの、発光スペクトルの半値幅は概ね、 $70 \text{ nm}$ 程度である。従つて、本発明によれば、Nのみを含む従来の含窒素III-V族化合物半導体層発光層を備えたLEDに比較し、発光スペクトルの半値幅を減ずるに顕著な効果があることが認められた。得られたLEDにあつては、順方向のしきい値電圧が約 $2 \text{ V}$ (順方向電流 $=20 \text{ mA}$ )となり、上記した従来のLEDの約 $3.5 \text{ V}$ に対し大幅に低下し、本発明によれば、電気的な特性についても改善がもたらされている。

【0045】また、本実施例のLEDを一般の半導体封止用樹脂でモールドした後、耐環境試験時に、高温放置試験を実施した。上記した従来のLEDにあつては、放置温度を $80^\circ\text{C}$ とした際には、被試験体の約 $15\%$ に相当する数量のLEDに輝度上の劣化が生じた。反面、本発明のLEDでは、輝度を含めて特性の劣化は殆ど認められず、本発明の素子動作の信頼性上にもたらす優位性が示された。以上により、本発明によれば、従来例に対し光学的特性と電気的特性及び素子動作の信頼性に優れた発光素子をもたらされる効果があることが明確となった。

#### 【0046】

【発明の効果】発光強度の増大と且つ信頼性の向上をもたらす。本発明に係わるLEDでは、半値幅の狭い発光スペクトルを有し、従来のLEDに比較すればより単色化された発光を呈するLEDが得られた。従来例とは、Zn等の発光の再結合中心となる不純物を含有した少なくとも一つの第III族元素と第V族元素としてNのみを含む含窒素III-V族化合物からなる発光層を備えた図1に示した様な積層構造系から構成されたLEDを指す。耐環境試験、特に、高温放置試験に於いても、本発明に係わるLEDの特性劣化は殆ど認められなかった。従来のLEDにあつては、 $80^\circ\text{C}$ に於いて試験体の約 $15\%$ の数量のLEDに輝度劣化が生じた。これにより、本発明により構成された少なくとも一種の第III族元素とNとN以外の複数の第V族元素、特にPとAsとを含む含窒素III-V族化合物層を発光層とするLEDは、従来に比較し特に発光強度の増大と信頼性の向上をもたらす点で優位であることが明瞭となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来のIII-V族窒化物半導体を含むLEDの断面模式図である。

【図2】本発明に係わるLEDの一例の平面模式図である。

【図3】図2に示すLEDの垂直方向の断面模式図である。

【図4】本発明に係わるLEDの一例の断面模式図である。

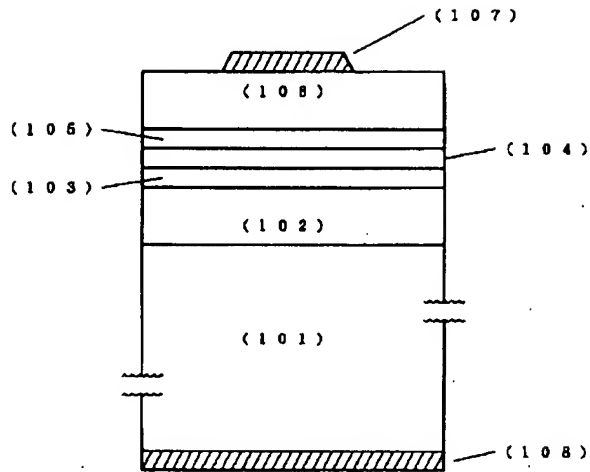
【図5】本発明に係わるLEDの一例の断面模式図である。

## 【符号の説明】

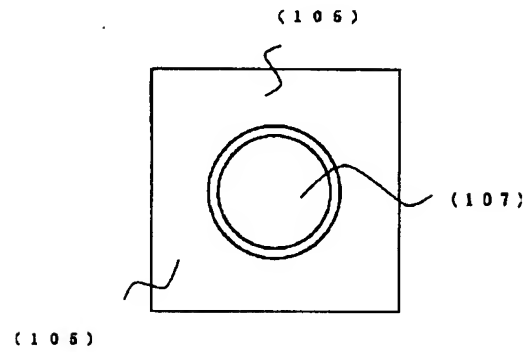
- (101) 基板  
 (102) 緩衝層  
 (103) 下部クラッド層  
 (104) 発光層

- \* (105) 上部クラッド層  
 (106) 電流拡散層  
 (107) 電極  
 (108) 電極  
 \* (109) ヘテロ接合界面

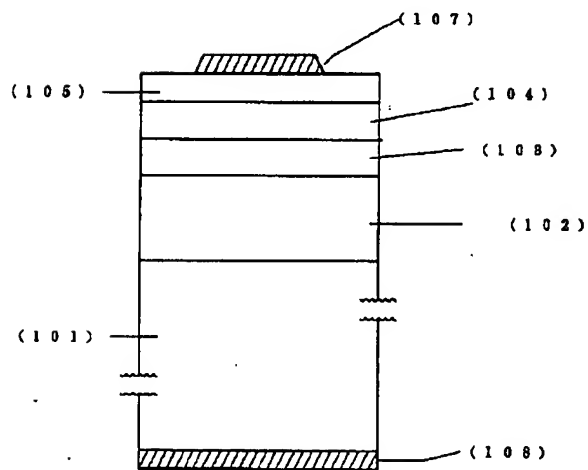
【図1】



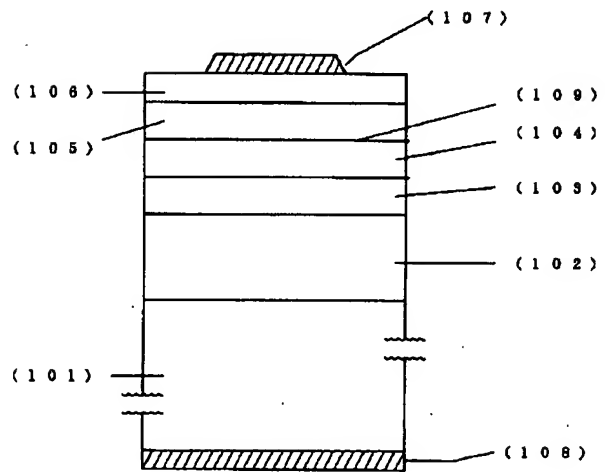
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

